

黄河下游水体中全氟及多氟烷基化合物的分布特征

吕明¹ 朱有长¹ 潘保柱² 许楠^{1,†}

1. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳市重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055; 2. 西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048; † 通信作者, E-mail: xunan@pkusz.edu.cn

摘要 系统地研究黄河下游春秋两季水样和沉积物中50种PFASs的分布特征和生态风险。结果表明, PFASs在春秋两季水样中检出的总浓度范围分别为29.83~54.44和16.18~57.81 ng/L, 春秋两季沉积物中PFASs的含量范围分别为18.12~36.16和13.01~36.78 ng/g。在春秋两季占比最高的3类物质在水相和沉积物中均为全氟烷基羧酸(PFCAs)、全氟烷基磺酸(PFSAs)和 $n:2$ 氟调聚磺酸($n:2$ FTSs)。作为新型PFASs, $n:2$ FTSs在水相和沉积物中均有较高的检出水平。全氟辛酸(PFOA)在水相和沉积物中的主要替代物为短链PFCAs, 六氟环氧丙烷二聚酸(HFPO-DA)则在沉积物中对PFOA有更高的替代趋势; 全氟辛烷磺酸(PFOS)在水相和沉积物中的主要替代物为6:2 FTS。风险熵值法分析结果表明, 水体中各PFASs目标物均未达到环境生态风险水平。

关键词 PFASs; 黄河; 水体; 沉积物; 生态风险

Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Lower Reach of Yellow River, China

LÜ Ming¹, ZHU Youchang¹, PAN Baozhu², XU Nan^{1,†}

1. Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; 2. State Key Laboratory of Eco-hydraulic in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048; † Corresponding author, E-mail: xunan@pkusz.edu.cn

Abstract Fifty PFASs were measured in water and sediment samples collected from the lower reach of Yellow River in spring and autumn to understand their distribution and ecological risk. The results indicated that the total concentrations of PFASs in water ranged from 29.83–54.44 ng/L in spring and 16.18–57.81 ng/L in autumn, while the total contents in sediment ranged from 18.12–36.16 ng/g in spring and 13.01–36.78 ng/g in autumn. Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and $n:2$ fluorotelomer sulfonic acids ($n:2$ FTSs) were the three dominant types of PFASs in both seasons, and $n:2$ FTSs, as emerging PFASs, were detected with high concentrations in both water and sediment. Short-chain PFCAs were the main substitutes of perfluorooctanoic acid (PFOA) in water and sediment, while hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA) presented a higher substitution trend to PFOA in sediment; the main substitute of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water and sediment was 6:2 FTS. The results of risk quotient analysis showed that the PFASs target compounds in water posed no ecological risks to aquatic environment.

Key words PFASs; Yellow River; water; sediment; ecological risk

全氟及多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类由碳链组成, 烷基基团中氢原子被氟原子完全或部分取代, 并链接一系列侧链基团(如羧基、磺基、膦基、氨基和

醚键等官能团)的有机化合物。由于其优异的化学稳定性、热稳定性和疏水疏油性等特点, 20世纪50年代以来广泛应用于各类工业、农业生产及生活领域^[1]。近年来, PFASs在不同环境基质(包括水

体、土壤、沉积物、大气^[2-5]、生物体^[6]和食物链^[7],甚至人体^[8]中被广泛检出。此外,一些长链 PFASs,尤其是长链全氟烷基磺酸($C_nF_{2n+1}SO_3H$, $n \geq 6$, PFASs)和长链全氟烷基羧酸($C_nF_{2n+1}COOH$, $n \geq 7$, PFCAs)(如全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA))具有潜在的生物积累性、化学持久性、长距离迁移性及生态和健康毒性^[9]。PFOS, PFOA 及其盐类和相关化合物先后被列入《斯德哥尔摩持久性有机污染物公约》^[10]清单中。

由于传统长链 PFASs 的使用受到限制,人们开始寻求替代物,最典型的替代物包括其短链同系物(如全氟己烷磺酸(PFHxS)和全氟丁酸(PFBA))及新型氟化替代物。新型氟化替代物主要分为两大类,一类是全氟聚醚羧酸(perfluoroalkyl ether carboxylic acids, PFECAs)和全氟聚醚磺酸(perfluoroalkyl ether sulfonic acids, PFESAs),另一类为氟调聚物羧酸(fluorotelomer carboxylic acids, FTCAs)和氟调聚物磺酸(fluorotelomer sulfonic acids, FTSAs)^[9,11-12]。近年来这些新型 PFASs 受到研究者的广泛关注。Zhou 等^[13]对我国黄土高原地下水的测定结果表明,包括 6:2 氟调聚磺酸(6:2 FTS)、6:2 氯代多氟醚磺酸盐(6:2 Cl-PFESAs)、4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸铵(ADONA)和六氟环氧丙烷(HFPO)同系物在内的新型 PFASs 的检出频率在 96.7%~100%之间,表明其已在我国地下水中广泛存在。Cui 等^[14]对我国白洋淀地表水和水生生物中 PFASs 的分析结果表明,6:2 PFESA 在地表水中的浓度为 0.05~23.54 ng/L,并可通过鱼类等水生生物对人体健康造成风险,人体通过水生生物富集的日摄入量估计为 5.71 ng/(kg·d)。Lee 等^[15]对韩国近海环境中 PFASs 的研究发现,一些前体和替代物(如 8:2 FTS, N-乙基-全氟辛基磺酰胺(N-EtFOSA), 6:2 Cl-PFESAs)在沉积物和双壳类生物样本中被检出,表明 PFASs 的使用正逐步由传统 PFASs 向新型 PFASs 转变。因此,研究传统和新型 PFASs 的分布特征及替代趋势对更好地了解其污染情况并进行有效管控具有十分重要的意义。

黄河是我国第二大河,也是我国北方的重要水源地,在我国经济社会发展和生态环境保护中具有全局性的战略地位^[16]。关于黄河流域 PFASs 的分布特征,已有一些文献报道^[17-20]。然而,这些研究大多只关注传统 PFASs,缺乏对新型 PFASs 的分布、来源、替代趋势和生态风险的系统性认识。

本文以黄河下游河段作为研究区域,调查水相

与沉积物中传统和新型 PFASs 的浓度水平及时空分布特征,并分析新型 PFASs 对传统 PFASs(PFOA 和 PFOS)的替代趋势,开展初步的生态风险评估,旨在为黄河流域水环境治理和新型污染物管控提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域

在黄河下游设 9 个采样点(七里铺(QLP)、渠首(QS)、花园口(HYK)、夹河滩(JHT)、高村(GC)、孙口(SK)、艾山(AS)、涑口(LK)和利津(LJ)),地理位置如图 1 所示。水样和沉积物均采集于 2015 年春季(4 月)和秋季(9 月)。水样包括春秋两季各 9 个采样点,使用 4.5 L 聚丙烯塑料瓶采集水样,避光保存,并在 4°C 下冷藏运回实验室,24 小时内全部萃取完毕。沉积物包括春季 7 个采样点(除 QLP 和 GC 外)和秋季 9 个采样点,采集表层 10 cm 的沉积物样品,装入带盖的铝盒中,尽快运回实验室,在 -20°C 下冷冻保存。前处理前,剔除其中的石子等杂质,冷冻干燥后研磨,过 0.3 mm (60 目)不锈钢筛,置于 -20°C 冰箱储存待用。

1.2 试剂与材料

本研究选取 50 种 PFASs 标准物质和 9 种内标物质,纯度均 >98%,采购于加拿大 Wellington Laboratories 公司。

PFASs 标准物质包括 5 类传统 PFASs(全氟烷基羧酸(PFCAs)、全氟烷基磺酸(PFASs)、全氟烷基磺酰胺(FOSAs)、全氟烷基磺酰胺乙醇(FOSEs)和 $n:2$ 氟调聚不饱和酸($n:2$ FTUCAs)) 和 8 类新型 PFASs(多氟烷基二磷酸酯(diPAPs)、全氟烷基次膦酸(PFPiAs)、全氟烷基膦酸(PFPAs)、 $n:2$ 氟调聚磺酸($n:2$ FTSs)、 $n:3$ 氟调聚酸($n:3$ FTCAs)、氯代全氟辛烷磺酸(8Cl-PFOS)、全氟聚醚羧酸(PFECAs)和全氟聚醚磺酸(PFESAs)),详细信息见表 1。

9 种内标物质包括 d_7 -N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇(d_7 -N-MeFOSE)、 d_3 -N-甲基全氟辛烷磺酰胺(d_3 -N-MeFOSA)、 $^{13}C_2$ -6:2 氟调聚磺酸($^{13}C_2$ -6:2 FTS)、 $^{13}C_2$ -8:2 氟调聚不饱和酸($^{13}C_2$ -8:2 FTUCA)、 $^{13}C_6$ -全氟己烷羧酸($^{13}C_6$ -PFHxA)、 $^{13}C_8$ -全氟辛烷羧酸($^{13}C_8$ -PFOA)、 $^{13}C_8$ -全氟辛烷磺酸($^{13}C_8$ -PFOS)、 $^{13}C_9$ -全氟壬烷羧酸($^{13}C_9$ -PFNA)和 $^{13}C_9$ -全氟癸烷羧酸($^{13}C_9$ -PFDA),详细信息见表 2。

使用 Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL, 500 mg, 美

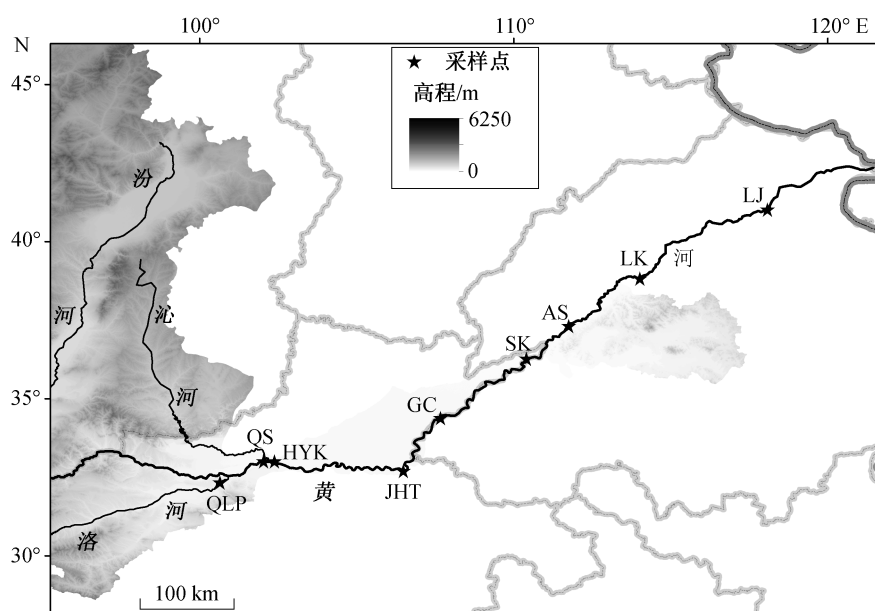


图1 黄河下游采样点分布

Fig. 1 Sampling locations along the lower reach of Yellow River

国 Waters)对样品进行固相萃取。实验中使用的试剂有甲醇(HPLC级, 美国 Merck)、乙腈(HPLC级, 美国 Merck)、异丙醇(HPLC级, 百灵威)和乙酸铵(HPLC级, 百灵威), 实验用水均为 Milli-Q 超纯水, 其他化学试剂均为分析纯级。其他实验耗材包括 1.2 μm 和 0.7 μm 玻璃纤维滤膜(GF/C, GF/F, 英国 Whatman)、0.22 μm 有机尼龙滤头(中国上海, 安谱)和药用一次性 2.5 mL 注射器(中国江西, 洪达医疗器械)。

1.3 样品前处理

1) 水样前处理。采用真空抽滤装置, 水样分别经 1.2 μm 和 0.7 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后, 取 2 L 滤液加入 50 μL 浓度为 1 mg/L 的混合内标溶液($^{13}\text{C}_2$ -8:2 FTUCA, $^{13}\text{C}_2$ -6:2 FTS, d_3 -N-MeFOXA, d_7 -N-MeFOSE, $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_9$ -PFNA, $^{13}\text{C}_9$ -PFDA 和 $^{13}\text{C}_6$ -PFHxA)。分别用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 Oasis HLB 固相萃取小柱。萃取时, 水样的流速约为 15 mL/min。用 10 mL 超纯水淋洗小柱, 去除杂质, 抽干后进行洗脱。洗脱时, 将 10 mL 甲醇流过小柱, 用 15 mL 聚丙烯(PP)塑料离心管收集洗脱液, 移至氮吹仪吹干, 再用 1 mL 甲醇定容, 过 0.22 μm 滤膜, 最终转移至 PP 进样小瓶中, 于 -20°C 下保存, 以备 UHPLC-MS/MS 检测分析。

2) 沉积物样品前处理。称取 2 g 冷冻干燥后的沉积物样品于 50 mL 的 PP 离心管中, 加入 1 mL 甲

醇和 100 μL (1 mg/L) 混合内标, 静置过夜。加入 10 mL 1% 的醋酸, 涡旋振荡 10 秒, 60°C 超声萃取 20 分钟, 在 3000 r/min 条件下离心 5 分钟, 将上清液转移到 500 mL PP 烧杯中。接着, 在上述离心管中加入 5 mL 90% 的甲醇, 涡旋 10 秒, 60°C 超声萃取 20 分钟, 3000 r/min 离心 5 分钟, 将上清液转移至上述烧杯中。重复以上操作各一次。最后, 加入 10 mL 1% 的醋酸, 超声萃取 20 分钟, 离心后的溶液再次转移至烧杯中。经上述操作后, 烧杯中的溶液体积约为 40 mL, 用超纯水定容到 300 mL, 使有机溶剂的含量低于 5%。后续对溶液中 PFASs 的浓缩净化过程与水样中 PFASs 的萃取操作相同。

1.4 仪器及分析条件

采用超高效液相色谱(UHPLC, 1290, 美国 Agilent)串联三重四级杆(MS/MS, 6460A, 美国 Agilent)联用仪, 对样品中 50 种传统及新型 PFASs 进行检测, 在电喷雾离子源负模式(ESI^-)及多重反应监测模式(MRM)下进行定性和定量分析。采用 ZORBAX Extend Plus C18 色谱柱(RRHD2.1 \times 100 mm, 1.8 μm , 美国 Agilent)分离目标物, 流动相为 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液和乙腈, 流速为 0.25 mL/min, 流动相从 5% 乙腈开始, 在 8 分钟内乙腈比例提升至 95%, 保持 7 分钟, 1 分钟后恢复至初始比例。进样量为 5 μL , 柱温为 40°C 。目标物及内标仪器分析建立的方法参数见表 1 和 2。

表 1 50 种 PFASs 目标物的详细信息及质谱参数
Table 1 Detailed information and mass spectrometry parameters of 50 target PFASs

中文名称	英文名称(缩写)	分子式	CAS 号	离子对	碎裂电压/V	碰撞能/eV
全氟烷基羧酸	Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)					
全氟烷基丁酸	Perfluorobutanoic acid (PFBA)	C ₃ F ₇ COOH	375-22-4	212.9→168.8 ^a	67	5
全氟烷基戊酸	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	C ₄ F ₉ COOH	2706-90-3	262.9→218.9 ^a	58	4
全氟烷基己酸	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	C ₅ F ₁₁ COOH	307-24-4	312.8→268.9 ^a	67	2
全氟烷基庚酸	Perfluorohexanoic acid (PFHpA)	C ₆ F ₁₃ COOH	375-85-9	362.7→318.9 ^a /168.8 ^b	79	3
全氟烷基辛酸	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	C ₇ F ₁₅ COOH	335-67-1	412.7→398.9 ^a /168.7 ^b	75	4
全氟烷基壬酸	Perfluorononanoic acid (PFNA)	C ₈ F ₁₇ COOH	375-95-1	462.8→418.8 ^a	80	6
全氟烷基癸酸	Perfluorodecanoic acid (PFDA)	C ₉ F ₁₉ COOH	335-76-2	512.7→468.7 ^a	80	9
全氟烷基十一酸	Perfluoroundecanoic acid (PFUdA)	C ₁₀ F ₂₁ COOH	2058-94-8	562.6→518.7 ^a	10	7
全氟烷基十二酸	Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	C ₁₁ F ₂₃ COOH	307-55-1	612.7→568.9 ^a	87	5
全氟烷基十三酸	Perfluorotridecanoic acid (PFTriDA)	C ₁₂ F ₂₅ COOH	72629-94-8	662.7→618.7 ^a	92	4
全氟烷基十四酸	Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA)	C ₁₃ F ₂₇ COOH	376-06-7	712.8→668.7 ^a	86	10
全氟烷基十六酸	Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDa)	C ₁₅ F ₃₁ COOH	NA	812.6→768.7 ^a	86	6
全氟烷基十八酸	Perfluorooctadecanoic acid (PFODa)	C ₁₇ F ₃₅ COOH	NA	912.7→868.7 ^a	128	15
全氟烷基磺酸	Perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs)					
全氟丁烷磺酸	Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)	C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻	375-73-5	298.8→80/99 ^a	80	40
全氟戊烷磺酸	Perfluoropentane sulfonic acid (PFPeS)	C ₅ F ₁₁ SO ₃ ⁻	2706-91-4	348.8→80.1 ^a /98.8 ^b	139	51
全氟己烷磺酸	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)	C ₆ F ₁₃ SO ₃ ⁻	355-46-4	398.8→80 ^a /98.9 ^b	151	50
全氟庚烷磺酸	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHpS)	C ₇ F ₁₅ SO ₃ ⁻	375-92-8	448.8→79.9 ^a /98.8 ^b	82	63
全氟辛烷磺酸	Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	C ₈ F ₁₇ SO ₃ ⁻	1763-23-1	498.7→79.9 ^a /99 ^b	81	50
全氟壬烷磺酸	Perfluorononane sulfonic acid (PFNS)	C ₉ F ₁₉ SO ₃ ⁻	474511-07-4	548.8→79.9 ^a /98.9 ^b	171	56
全氟癸烷磺酸	Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ ⁻	335-77-3	598.6→80 ^a /99.1 ^b	90	113
全氟十二烷磺酸	Perfluorododecane sulfonic acid (PFDoS)	C ₁₁ F ₂₅ SO ₃ ⁻	79780-39-5	698.7→80 ^a	194	81
多氟磷酸二酯	Polyfluorinated phosphate diesters (diPAPs)					
6:2 多氟磷酸二酯	6:2 Fluorotelomer phosphate diester (6:2 diPAP)	C ₁₆ H ₈ F ₂₆ PO ₄ ⁻	57677-95-9	788.8→96.9 ^a	151	44
6:2/8:2 多氟磷酸二酯	6:2/8:2 Fluorotelomer phosphate diester (6:2/8:2 diPAP)	C ₁₈ H ₈ F ₃₀ PO ₄ ⁻	943913-15-3	888.8→442.7 ^a	145	24
8:2 多氟磷酸二酯	8:2 Fluorotelomer phosphate diester (8:2 diPAP)	C ₂₀ H ₈ F ₃₄ PO ₄ ⁻	678-41-1	988.8→96.9 ^a	148	31
全氟烷基次磷酸	Sodium perfluoroalkyl phosphinic acids (PFPIAs)					
6:6 全氟烷基次磷酸	6:6 Sodium perfluoroalkyl phosphonic acid (6:6 PFPIA)	C ₁₂ F ₂₆ PO ₂ ⁻	70609-44-8	700.8→400.8 ^a	175	60
6:8 全氟烷基次磷酸	6:8 Sodium perfluoroalkyl phosphonic acid (6:8 PFPIA)	C ₁₄ F ₃₀ PO ₂ ⁻	NA	800.7→400.7 ^a /500.9 ^b	132	73
8:8 全氟烷基次磷酸	8:8 Sodium perfluoroalkyl phosphonic acid (8:8 PFPIA)	C ₁₆ F ₃₄ PO ₂ ⁻	500776-69-2	900.7→500.9 ^a	184	70
全氟烷基磷酸	Perfluoroalkyl phosphonic acids (PFPAAs)					
氯代全氟辛基磷酸	Chloroperfluorooctylphosphonic acid (Cl-PFOPA)	C ₈ H ₂ ClF ₁₆ PO ₃	NA	514.8→80.1 ^a /98.9 ^b	183	72

续表

中文名称	英文名称(缩写)	分子式	CAS号	离子对	碎裂电压/V	碰撞能/eV
<i>n</i>:2 氟调聚磺酸	<i>n</i>:2 Fluorotelomer sulfonic acids (<i>n</i>:2 FTSs)					
4:2 氟调聚磺酸	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid (4:2 FTS)	C ₆ H ₄ F ₉ SO ₃ ⁻	757124-72-4	326.9→81 ^a	128	39
6:2 氟调聚磺酸	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	C ₈ H ₄ F ₁₃ SO ₃ ⁻	27619-97-2	426.8→406.8 ^a /81.1 ^b	150	26
8:2 氟调聚磺酸	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid (8:2 FTS)	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ ⁻	39108-34-4	526.8→81 ^a /506.3 ^b	171	41
10:2 氟调聚磺酸	10:2 Fluorotelomer sulfonic acid (10:2 FTS)	C ₁₂ H ₄ F ₂₁ SO ₃ ⁻	120226-60-0	626.8→81 ^a	151	70
<i>n</i>:3 氟调聚羧酸	<i>n</i>:3 Fluorinated telomer carboxylic acids (<i>n</i>:3 FTCAs)					
3:3 氟调聚羧酸	3:3 Perfluoropropyl propanoic acid (3:3 FTCA)	C ₃ H ₄ F ₇ COOH	356-02-5	240.9→117.1 ^a	81	28
5:3 氟调聚羧酸	5:3 Perfluoropentyl propanoic acid (5:3 FTCA)	C ₇ H ₄ F ₁₁ COOH	914637-49-3	340.9→216.9 ^a /236.8 ^b	95	20
7:3 氟调聚羧酸	7:3 Perfluoroheptyl propanoic acid (7:3 FTCA)	C ₉ H ₄ F ₁₅ COOH	812-70-4	440.9→316.8 ^a /336.7 ^b	107	21
不饱和氟调聚羧酸	Fluorinated telomer unsaturated acids (FTUAs)					
6:2 不饱和氟调聚羧酸	6:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (6:2 FTUCA)	C ₇ HF ₁₂ COOH	70887-88-6	356.9→292.9 ^a	80	6
8:2 不饱和氟调聚羧酸	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (8:2 FTUCA)	C ₉ HF ₁₆ COOH	70887-84-2	456.9→392.8 ^a	94	8
10:2 不饱和氟调聚羧酸	10:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (10:2 FTUCA)	C ₁₁ HF ₂₀ COOH	70887-94-4	556.8→492.8 ^a	103	12
8-氟-全氟辛基磺酸钠	Sodium 8-chloroperfluorooctanesulfonate (8Cl-PFOS)					
8-氟-全氟辛基磺酸钠	Sodium 8-chloroperfluorooctanesulfonate (8Cl-PFOS)	C ₈ F ₁₆ ClSO ₃ ⁻	NA	514.8→80.0 ^a /98.9 ^b	183	81
全氟烷基磺酰胺	Perfluoroalkane sulfonamides (FOSAs)					
全氟辛基磺酰胺	Perfluorooctane sulfonamide (FOSA)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	754-91-6	497.8→78.1 ^a	146	69
N-甲基-全氟辛基磺酰胺	N-methylperfluorooctane sulfonamide (N-MeFOSA)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃)	31506-32-8	511.9→168.9 ^a	144	31
N,N-2-甲基-全氟辛基磺酰胺	N,N-dimethylperfluorooctane sulfonamide (N,N-Me ₂ FOSA)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)(CH ₃)	NA	525.9→168.9 ^a /218.5 ^b	144	30
N-乙基-全氟辛基磺酰胺	N-ethylperfluorooctane sulfonamide (N-EtFOSA)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(C ₂ H ₅)	4151-50-2	525.9→169.0 ^a /218.7 ^b	144	28
全氟烷基磺酰胺基乙醇	Perfluoroalkane sulfonamido ethanols (FASEs)					
N-甲基-全氟辛基磺酰胺基乙醇	N-methyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (N-MeFOSE)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₂)(C ₂ H ₅ OH)	24448-09-7	616.9→59 ^a	128	25
N-乙基-全氟辛基磺酰胺基乙醇	N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (N-EtFOSE)	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅ OH)	1691-99-2	629.9→59.3 ^a	102	50
全氟醚磺酸	Perfluoroether carboxylic acids (PFECAs)					
六氟环丙烷二羧酸	Hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA)	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)COO ⁻	13252-13-6	285→169.1 ^a	56	6
六氟环丙烷三羧酸	Hexafluoropropylene oxide trimer acid (HFPO-TA)	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CF ₂ O CF(CF ₃)COO ⁻	13252-14-7	184.9→118.9 ^a	78	13
4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸	Ammonium 4,8-dioxo-3H-perfluorooctanoate (ADONA)	CF ₃ O(CF ₂) ₉ OCHF ₂ COO ⁻	958445-44-8	376.8→250.9 ^a	86	7
全氟醚磺酸盐	Perfluoroether sulfonic acids (PFESAs)					
6:2 氯代多氟醚磺酸盐	6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (6:2 Cl-PFAES)	Cl(CF ₂) ₆ O(CF ₂) ₂ SO ₃ ⁻	73606-19-6	530.7→350.8 ^a	109	29
8:2 氯代多氟醚磺酸盐	8:2 chlorinated polyfluorinated eth er sulfonate (8:2 Cl-PFAES)	Cl(CF ₂) ₈ O(CF ₂) ₂ SO ₃ ⁻	83329-89-9	630.7→450.8 ^a	111	31

注: a 表示定量离子, b 表示定性离子, 下同。

表 2 9 种内标物的详细信息及质谱参数
Table 2 Detailed information and mass spectrometry parameters of 9 internal standards

中文名称	英文名称(简写)	分子式	离子对	碎裂电 压/V	碰撞 能/eV
¹³ C ₂ -8:2 氟调聚不饱和酸	¹³ C ₂ -8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (¹³ C ₂ -8:2 FTUCA)	C ₈ ¹³ C ₂ H ₃ F ₁₇ O ₂	458.6→393.9 ^a	78	15
¹³ C ₂ -6:2 氟调聚磺酸	¹³ C ₂ -6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (¹³ C ₂ -6:2 FTS)	C ₆ ¹³ C ₂ H ₄ F ₁₃ SO ₃ ⁻	428.8→408.7 ^a	80	21
d ₃ -N-甲基-全氟辛烷磺酰胺	d ₃ -N-methyl-perfluorooctane sulfonamide (d ₃ -N-MeFOSA)	C ₉ HD ₃ F ₁₇ NO ₂ S	514.9→168.8 ^a / 218.7 ^b	135	30
d ₇ -N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基乙醇	d ₇ -N-methyl-perfluorooctane sulfonamido ethanol (d ₇ -N-MeFOSE)	C ₁₁ HD ₇ F ₁₇ NO ₃ S	623→59 ^a	99	22
¹³ C ₆ -全氟己酸	¹³ C ₆ -Perfluorohexanoic acid (¹³ C ₆ -PFHxA)	¹³ C ₆ HF ₁₁ O ₂	318.9→273.9 ^a	64	2
¹³ C ₈ -全氟辛酸	¹³ C ₈ -Perfluorooctanoic acid (¹³ C ₈ -PFOA)	¹³ C ₈ HF ₁₅ O ₂	420.8→375.7 ^a	72	6
¹³ C ₈ -全氟辛烷磺酸	¹³ C ₈ -Perfluorooctane sulfonic acid (¹³ C ₈ -PFOS)	¹³ C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	506.8→79.9 ^a	119	59
¹³ C ₉ -全氟壬酸	¹³ C ₉ -perfluorononanoic acid (¹³ C ₉ -PFNA)	¹³ C ₉ HF ₁₇ O ₂	471.9→426.7 ^a	82	4
¹³ C ₉ -全氟癸酸	¹³ C ₉ -Perfluorodecanoic acid (¹³ C ₉ -PFDA)	¹³ C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	521.8→476.8 ^a	72	4

1.5 质量控制与保证

整个实验过程均使用 PP 材料作容器, 所有实验器皿使用前均用超纯水和甲醇洗涤, 每批样品都用超纯水做全流程空白实验。回收率实验结果显示, 50 种 PFASs 目标化合物在水样中的平均回收率(加标浓度为 5 ng/L 和 50 ng/L)在 69.3%~120.0%之间, 沉积物中平均回收率(加标浓度为 10 ng/g 和 100 ng/g)为 60.5%~119.5%。方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.03~1.90 ng/L 和 0.08~6.33 ng/L。

1.6 生态风险评估

采用风险熵值(RQ)法^[21-22]对水相中 PFASs 的生态风险进行评估, 计算公式为

$$RQ = MEC / PNEC, \quad (1)$$

其中, MEC 为目标物检测浓度(ng/L), PNEC 为预测无效应浓度(ng/L)。0.01 < RQ ≤ 0.1 为低等风险, 0.1 < RQ ≤ 1 为中等风险, RQ > 1 为高风险^[23]。

2 结果与讨论

2.1 水样中 PFASs 的浓度水平与分布特征

春秋两季黄河下游水样中 13 类 PFASs 的浓度分布特征如图 2 所示。春季 PFASs 总浓度(∑PFASs)范围为 29.83~54.44 ng/L, 平均浓度为 40.89 ng/L。13 类 PFASs 中, 有 10 类检出率为 100%, 分别为 PFCAs, PFSA, PFPAs, *n*:2 FTSs, *n*:3 FTCAs, FTUAs, 8Cl-PFOS, FOSAs, FASEs 和 PFESAs。对总浓度贡献最多的 3 类物质为 PFCAs, PFSA 和 *n*:2 FTSs, 平均占比分别为 40.8%, 15.2% 和 14.8%。由此可见, 传统 PFASs (PFCAs 和 PFSA) 在黄河下游

依然占有很大的比例, 而 *n*:2 FTSs 作为新型全氟污染物, 在黄河下游占比很高, 这类污染物需要受到更多的关注。此外, 春季水样中 ∑PFASs 浓度最高的两个采样点为 QS 和 LK, 浓度分别为 54.44 和 48.29 ng/L。渠首采样点位于黄河下游的一级支流沁河, 该河段流经山西和河南两大省, 二者皆为黄河下游工业较发达的省份, 煤炭、冶金、化工和纺织等工业比较发达, 对该河段水体 PFASs 浓度有重要影响。涑口采样点位于黄河下游的山东省境内, 周围分布许多工业园, 包括石油、化工等行业企业, 这是导致该样点 PFASs 浓度较高的主要原因。

秋季水相中 ∑PFASs 的浓度检出范围为 16.18~57.81 ng/L, 平均 40.95 ng/L。其中 PFCAs, PFSA, diPAPs, *n*:2 FTSs, *n*:3 FTCAs, FTUAs 和 FOSAs 这 7 类物质的检出率为 100%, 仅 8Cl-PFOS 这一类物质在所有样品中均未检出。浓度占比最高的 3 类物质为 PFCAs, PFSA 和 *n*:2 FTSs, 平均占比分别为 33.2%, 25.3% 和 16.1%。从总体上看, 秋季水相中 PFASs 的组成分布特征与春季相似, 即以 PFCAs 和 PFSA 两类传统 PFASs 为主要成分, 而 *n*:2 FTSs 作为新型 PFASs 在水相中有较高的检出水平, 其占比仅次于 PFCAs 和 PFSA。秋季水样中 ∑PFASs 浓度最高的两个样点为 SK 和 LK, 总浓度分别为 57.81 和 50.89 ng/L。孙口采样点位于河南省濮阳市, 其周边有产业聚集区, 包括建材、橡胶和塑料制品等行业企业, 这些企业对周边环境的影响较大, 因此该样点 PFASs 的浓度水平主要受这些企业的点源排放污染影响。涑口采样点在春秋两季水相中 PFASs

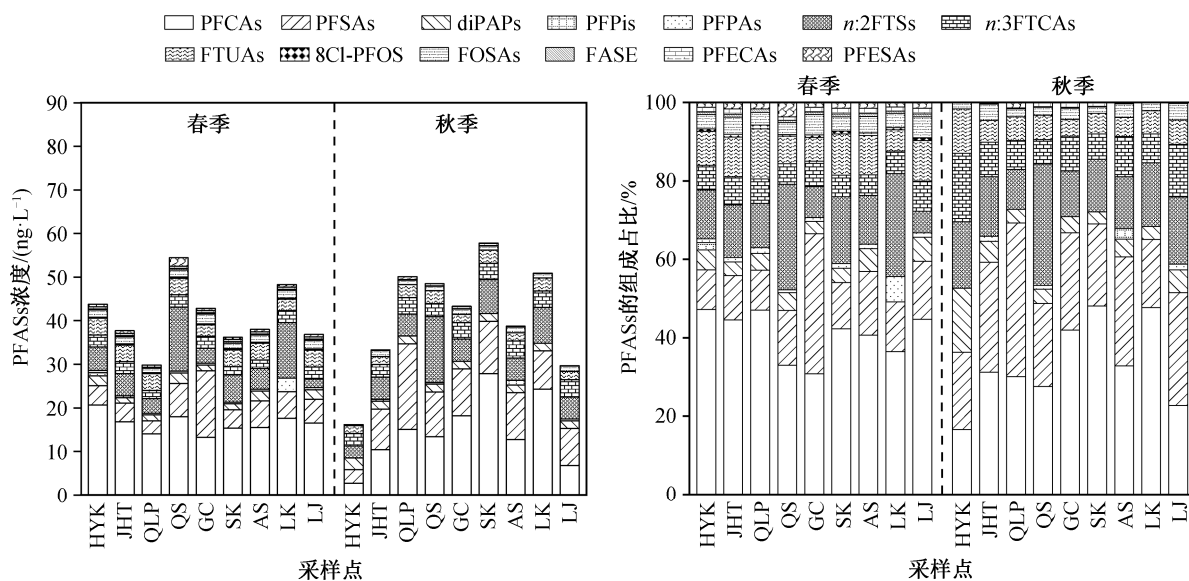


图 2 水样中 PFASs 的浓度及组成分布
Fig. 2 Concentrations and composition profiles of PFASs in water

的检出程度都比较高,表明该样点受 PFASs 污染比较严重,需格外关注其周边的污染排放源。

Zhao 等^[24]2020 年对渤海水域中 PFASs 的浓度水平进行研究,发现水体中 Σ PFASs 浓度范围为 19.3~967 ng/L,其中传统 PFASs(如 PFOA)依然为主要检出物质,而新型 PFASs(如 6:2 FTS 和 HFPO-DA 等)在部分采样点的检出浓度甚至超过 PFOA 及 PFOS;太湖水体中检出的 Σ PFASs 浓度为 96.3~330 ng/L,以传统 PFASs(PFCAs 和 PFSAs)为主,一些新型 PFASs(如 6:2 多氟磷酸二酯(6:2 diPAP)和 6:6 全氟烷基次磷酸(6:6 PFPiA))在所有采样点都有检出,但浓度较低^[25]。Zhou 等^[26]发现,传统 PFASs(PFCAs 和 PFSAs)仍然是汾河和渭河中主要检出成分,在两流域的平均浓度分别为 12.6 和 19.9 ng/L,汾河中检出的主要新型 PFASs 是 6:2 FTS 和 6:2 Cl-PFESA,渭河中主要检出 ADONA。因此,与我国其他区域相比,黄河下游水体中 PFASs 的检出浓度较低,而相较于黄河中游的支流汾河和渭河,该区域 PFASs 浓度更高,说明支流污染源的输入是导致下游 PFASs 累积的重要因素。

总而言之,黄河下游春秋两季水相中检出的 PFASs 平均浓度水平比较接近,且水相中对 PFASs 总浓度贡献最高的 3 类物质也相同,包括两类传统 PFASs 和一类新型 PFASs。在水相中传统 PFCAs 和 PFSAs 依然是主要成分, *n*:2 FTSs 的占比虽低于二者,但仍反映出新型 PFASs 日益广泛的应用和较

高的环境残留水平。

2.2 沉积物中 PFASs 的含量水平与分布特征

春秋两季沉积物中 PFASs 的含量及分布见图 3。春季沉积物 Σ PFASs 的含量分布范围为 18.12~36.16 ng/g,平均含量为 27.11 ng/g。13 类 PFASs 中,在所有沉积物样品中均有检出的物质有 5 类,分别为 PFCAs, PFSAs, *n*:2 FTSs, FASE 和 PFECAs,有两类 PFASs 在所有样品中均未检出,为 8Cl-PFOS 和 FOSAs。该季沉积物样品中,组成占比最高的 3 类物质为 PFSAs, *n*:2 FTSs 和 PFCAs,平均占比分别为 33.0%, 28.4% 和 25.4%。 Σ PFASs 检出水平最高的样点为 QS 和 HYK,含量分别为 36.16 和 34.41 ng/g,其中渠首采样点在该季水相中检出浓度水平在所有采样点中最高,说明 PFASs 在该季水相-沉积物中分布一致,且受周围污染源污染较高。花园口位于河南省郑州市,该市工业发展水平较高,一些重污染企业(化工、冶金、装备制造和纺织等)2015 年之前一直在运行,其排放可能是导致该点 PFASs 检出水平较高的主要原因。

秋季沉积物中,PFASs 的检出范围为 13.01~36.78 ng/g,平均含量为 24.05 ng/g。有 7 类 PFASs 检出率为 100%,分别为 PFCAs, PFSAs, *n*:2 FTSs, *n*:3 FTCAs, FTUAs, FASE 和 PFECAs;一类 PFASs 未检出,为 PFPAs。从组成分布上看,占比最高的 3 类物质为 *n*:2 FTSs, PFCAs 和 PFSAs,平均占比分别为 33.3%, 33.2% 和 8.1%。秋季沉积物中 PFASs

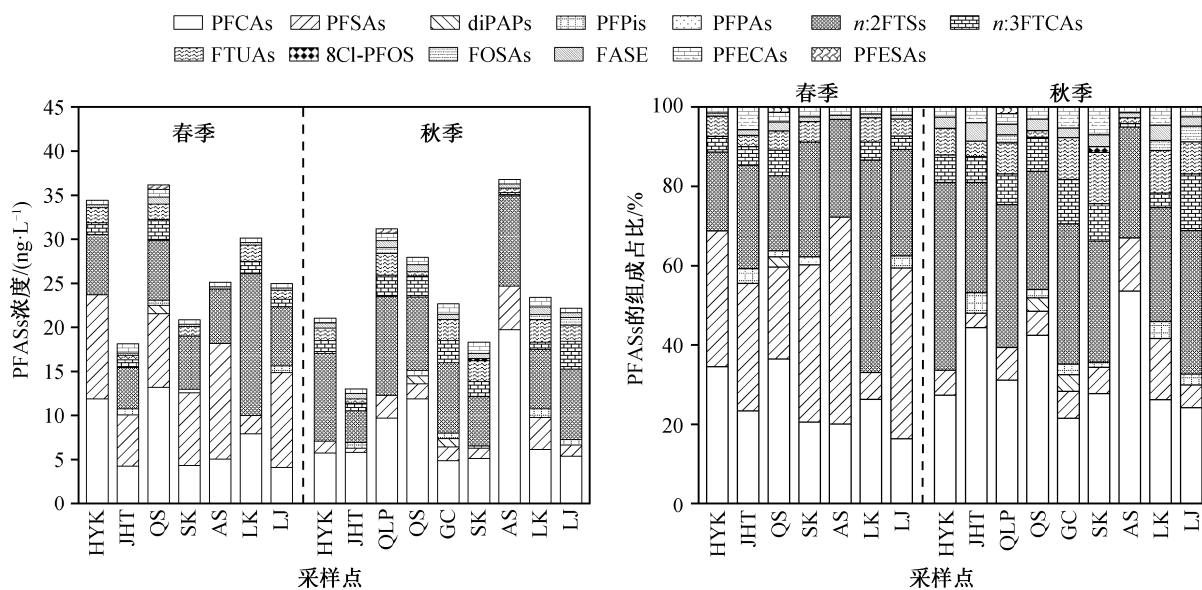


图 3 沉积物中 PFASs 的含量及组成分布

Fig. 3 Contents and composition profiles of PFASs in sediment

检出水平最高的点为 AS 和 QLP, 含量分别为 36.78 和 31.18 ng/g, 艾山位于山东省聊城市, 采样点周围主要为农村居民区, 因此该样点的污染可能主要来源于周围居民的生活污染排放、农药的使用以及上游污染源的影响等。七里铺采样点位于黄河的支流洛河, 该河段流经陕西省和河南省, 途中可能有各种污染源汇入。该采样点位于农村居民区, 附近存在污染较严重的皮革厂和造纸厂等民用企业, 因此该样点的污染源可能主要来自支流上游污染源的汇入以及周边企业的点源排放。

Li 等^[27]通过对海河传统及新型 PFASs 的研究发现, 沉积物中检出成分同样以传统 PFASs 为主, 新型 PFASs 中, HFPO-TA 在某些采样点沉积物中的含量甚至超过一些中长链 PFCAs (C9~C12)。Gao 等^[28]2020 年检测辽宁省境内大凌河中下游干流 PFASs 的污染情况, 发现沉积物中 Σ PFASs 含量范围为 2.16~40.3 ng/g, HFPO-DA 和 6:2 Cl-PFESA 作为新型 PFASs 在沉积物中有较高的检出水平。Zhao 等^[24]对渤海水域 PFASs 的研究结果显示, 该区域沉积物中 Σ PFASs 含量为 0.70~4.13 ng/g, 新型污染物中仅 6:2 Cl-PFESA 有所检出, 含量较低。与其他区域相比, 黄河流域沉积物中 PFASs 的检出水平比渤海水域更高, 与大凌河沉积物接近。

综上所述, 两季沉积物中 PFASs 的含量差异并不明显, 春季沉积物中 PFASs 的平均含量稍高于秋季。从整体组成分布来看, 两季沉积物中组成特征

一致, 占比最高的 3 类物质都为 PFCAs, PFSAs 和 *n*:2 FTSs, 稍有不同的是 PFSAs 在秋季沉积物中含量有所降低。此外, PFASs 的组成分布特征在水相和沉积物中一致, 即以两类传统 PFASs (PFCAs 和 PFSAs) 和一类新型 PFASs (*n*:2 FTSs) 为主要成分。

2.3 PFOA 和 PFOS 的替代趋势

由于传统的全氟烷基类物质(主要是 PFOA 和 PFOS)的生产和使用受到严格限制, 越来越多的氟化物生产商将目光转向 PFOA 和 PFOS 的替代物。这些替代物主要包括 PFOA 和 PFOS 的短链同系物以及新型 PFASs, 如 HFPO-DA, 6:2 FTS 和 6:2 Cl-PFAES 等^[18,29-30]。为进一步了解黄河流域水相和沉积物中 PFOA 和 PFOS 的替代趋势, 对检出率 >50% 的替代物与 PFOA (或 PFOS) 的浓度 (或含量) 比值进行分析, 以期确定 PFOA 和 PFOS 在黄河流域中的主要替代物及其替代程度。

水相和沉积物中 PFOA (或 PFOS) 的替代物以及 PFOA (或 PFOS) 的浓度 (或含量) 比值分布见图 4。可以看出, 对于 PFOA 的几种替代物, 水相中比值范围最大的物质为 PFBA 和 PFPeA, 二者与 PFOA 的平均浓度比值均为 7.9, 显著高于水相中其他 3 种 PFOA 替代物 ($p < 0.05$), 表明水相中 PFBA 和 PFPeA 的检出浓度水平明显高于 PFOA, 对 PFOA 有显著的替代趋势; PFHxA, PFHpA 和 HFPO-DA 与 PFOA 的平均浓度比值分别为 1.3, 0.2 和 0.5, 三者的浓度

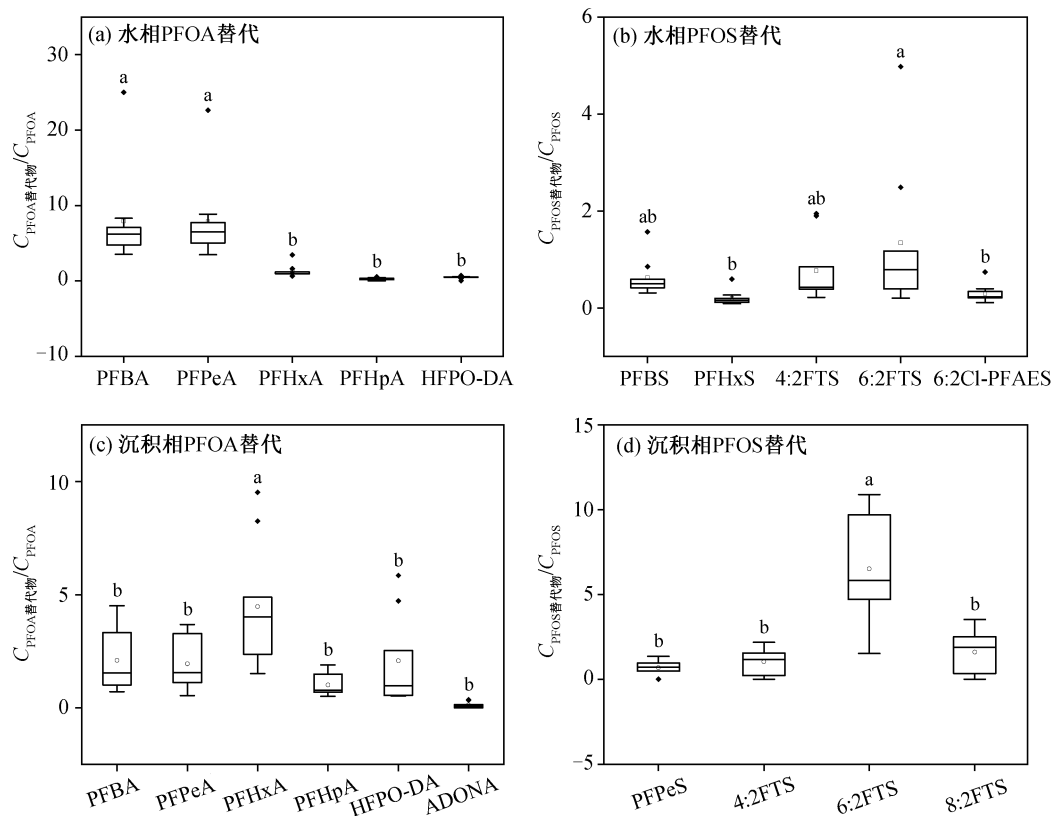


图4 水相与沉积物中PFOA和PFOS的替代趋势

Fig. 4 Substitution trends of PFOA and PFOS in water and sediment

水平接近或低于PFOA,对PFOA的替代程度较低。沉积物中,与PFOA的比值范围显著高于其他物质的替代物为PFHxA,平均含量比值为4.5,表明PFHxA对PFOA具有较高的替代程度;PFBA, HFPO-DA, PFPeA和PFHpA与PFOA的平均含量比值分别为2.1, 2.1, 1.9和1.0,其含量水平平均高于或接近PFOA,表明对PFOA有一定的替代趋势;ADONA/PFOA的平均值为0.1,表明ADONA在沉积物中的含量与PFOA差距较大,对PFOA没有明显的替代趋势。

综上所述,无论在水相还是沉积物中,PFOA的替代物以其短链同系物为主,且替代程度较高;HFPO-DA在沉积物中与PFOA的平均含量比值远高于水相中,表明其更容易在沉积物中分布,并对PFOA有较强的替代趋势。Feng等^[31]通过对我国黄海传统及新型PFASs分布的研究发现,PFOA的各种替代物中,短链PFCAs(C5~C7)对PFOA的替代程度最高,与PFOA的平均浓度比值为0.69。Zhou等^[13]通过对黄土高原地下水中PFOA的替代趋势分析也发现,PFOA的主要替代物为短链PFCAs类物

质,尤其是PFHxA和PFHpA,浓度比值中位数分别为0.25和0.37。

从PFOS替代物与PFOS的比值分布可以看出,在所有水相中,比值最高的物质为6:2FTS,其与PFOS的平均浓度比值为1.3,相对于其他4种替代物有更明显的替代趋势,总体上比PFOS的检出浓度水平高;PFBS,PFHxS,4:2FTS和6:2Cl-PFAES与PFOS的平均浓度比值分别为0.6,0.2,0.8及0.3,表明这4种物质与PFOS的浓度有一定的差距,对PFOS的替代程度较低。沉积物中,6:2FTS与PFOS的含量比值范围显著高于其他3种替代物($p < 0.05$),平均比值为6.5,表明6:2FTS更易在沉积物中分布,表现出比水相中更高的替代程度;PFPeS,4:2FTS和8:2FTS与PFOS的比值范围接近,相互之间不存在显著性差异,平均含量比值分别为0.7,1.0和1.6,三者对PFOS有一定的替代趋势,但弱于6:2FTS。因此,水相和沉积物中对PFOS替代趋势最明显的物质为6:2FTS,其浓度水平比PFOS高,替代程度也更高。上述结论与Zhou等^[13]对黄土高原地下水中PFOS替代趋势的分析结果一致,该研究中6:2

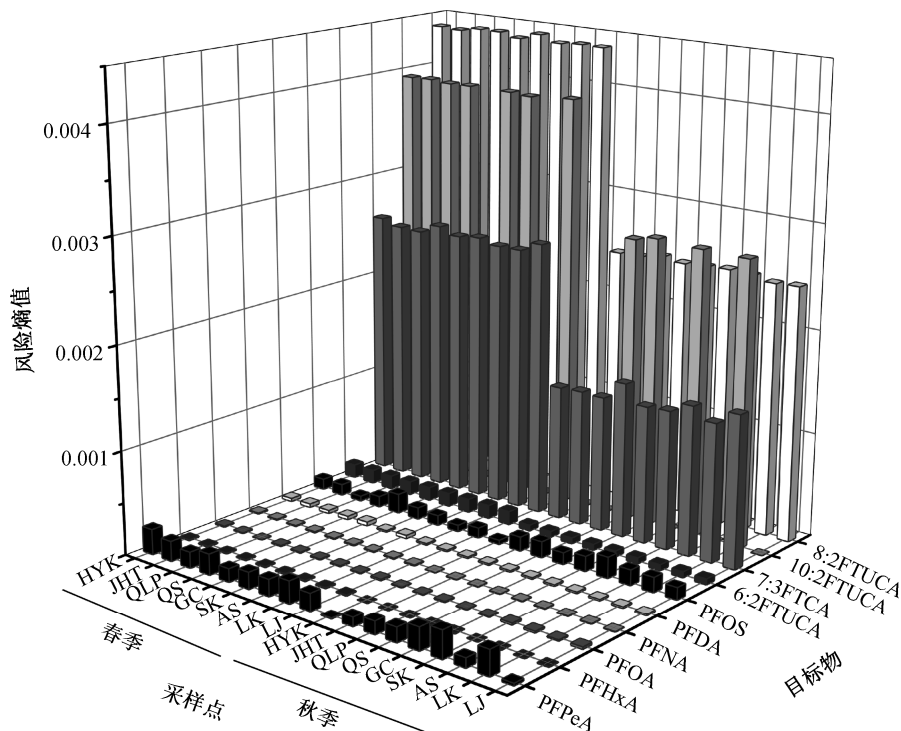


图 5 PFASs 在春秋两季水相的风险熵值

Fig. 5 Calculated risk quotients of PFASs in water in spring and autumn

FTS 与 PFOS 的浓度比值中位数为 2.78, 是所有 PFOS 替代物中替代程度最高的物质。此外, Pan 等^[18] 在泰晤士河和特拉华河中也发现 6:2 FTS 对 PFOS 有着较大的替代趋势。研究表明, *n*:2 FTSs 在军事基地、消防训练站及将水成膜泡沫作为消防剂的重大火灾发生地周围有更高的检出频率及浓度^[10], 此外, 6:2 FTS 在欧洲常做为 PFOS 的替代物, 由于其表面张力略高, 部分用于金属电镀行业^[32]。因此, 消防和金属电镀等行业可能是导致黄河 6:2 FTS 检出浓度较高的主要原因。

2.4 水体中 PFASs 的生态风险评估

由于缺乏部分 PFASs 的毒理学数据, 水体中目前所有已知 PNEC 值的物质包括 PFPeA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFOS, 6:2 FTUCA, 8:2 FTUCA, 10:2 FTUCA 和 7:3 FTCA, 浓度分别为 32, 97, 100, 100, 11, 25, 10, 0.3, 0.3 和 0.4 μg/L^[33-35]。黄河水体中上述目标污染物的风险熵值均远小于 0.1(图 5), 表明各 PFASs 不会对当地水生生物造成生态风险。本文研究结果与同样经风险熵值法评估 PFASs 生态风险的湖北汉江^[21]、深圳观澜河^[22]、沈阳大辽河^[36]及台湾南门河^[37]一致, PFASs 均未对当地生态环境造成风险。

3 结论

1) 黄河水样中, 春季 PFASs 的检出浓度范围为 29.83~54.44 ng/L, 秋季为 16.18~57.81 ng/L; 沉积物中, ΣPFASs 在春季的含量分布范围为 18.12~36.16 ng/g, 秋季为 13.01~36.78 ng/g。PFASs 的组成分布特征在水相与沉积物中一致, 均以两类传统 PFASs(PFCAs 和 PFASs) 以及一类新型 PFASs(*n*:2 FTSs) 为主要组成成分。

2) PFOA 在水相和沉积物中的主要替代物为短链 PFCAs, HFPO-DA 则在沉积物中对 PFOA 有更强的替代趋势; PFOS 在水相和沉积物中的主要替代物为 6:2 FTS。

3) 各 PFASs 目标污染物的风险熵值在水体中均小于 0.1, 不会对黄河流域的水生生物造成生态风险。

参考文献

[1] Sunderland E M, Hu X D C, Dassuncao C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. J Expo Sci Environ

- Epidemiol, 2019, 29(2): 131–147
- [2] 郑宇, 路国慧, 邵鹏威, 等. 青藏高原东部过渡区水环境中全氟化合物的分布特征. 环境化学, 2020, 39(5): 1192–1201
- [3] 孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染特征. 环境化学, 2019, 38(7): 1528–1538
- [4] Munoz G, Ray P, Mejia-Avendano S, et al. Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils. Anal Chim Acta, 2018, 1034: 74–84
- [5] Xu F, Chen D, Liu X, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in house dust from South China: contamination status and human exposure assessment. Environ Res, 2021, 192: 110243
- [6] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ Sci Technol, 2001, 35(7): 1339–1342
- [7] Clarke B O, Smith S R. Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environ Int, 2011, 37(1): 226–247
- [8] Gao K, Fu J J, Xue Q, et al. An integrated method for simultaneously determining 10 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in one drop of human serum. Anal Chim Acta, 2018, 999: 76–86
- [9] Wang Y, Chang W G, Wang L, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives. Ecotox Environ Safe, 2019, 182: 109402
- [10] Buck R C, Franklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integr Environ Assess Manag, 2011, 7(4): 513–541
- [11] Wang Z Y, Cousins I T, Scheringer M, et al. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFASAs) and their potential precursors. Environ Int, 2013, 60: 242–248
- [12] Wang Z Y, Cousins I T, Scheringer M, et al. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: status quo, ongoing challenges and possible solutions. Environ Int, 2015, 75: 172–179
- [13] Zhou J, Li S, Liang X, et al. First report on the sources, vertical distribution and human health risks of legacy and novel per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater from the Loess Plateau, China. J Hazard Mater, 2021, 404: 124134
- [14] Cui Q Q, Pan Y T, Zhang H X, et al. Elevated concentrations of perfluorohexanesulfonate and other per- and polyfluoroalkyl substances in Baiyangdian Lake (China): source characterization and exposure assessment. Environ Pollut, 2018, 241: 684–691
- [15] Lee J W, Lee H K, Lim J E, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the coastal environment of Korea: occurrence, spatial distribution, and bioaccumulation potential. Chemosphere, 2020, 251: 126633
- [16] 路瑞, 马乐宽, 杨文杰, 等. 黄河流域水污染防治“十四五”规划总体思考. 环境保护科学, 2020, 46(1): 21–24
- [17] Zhao P J, Xia X H, Dong J W, et al. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. Sci Total Environ, 2016, 568: 57–65
- [18] Pan Y T, Zhang H X, Cui Q Q, et al. Worldwide distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids in surface water. Environ Sci Technol, 2018, 52(14): 7621–7629
- [19] 李琦路, 程相会, 赵祯, 等. 黄河中游(渭南–郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量. 环境科学, 2019, 40(1): 228–238
- [20] 王鑫璇, 张鸿, 王艳萍, 等. 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险. 环境科学, 2018, 39(2): 703–710
- [21] 李杰, 高月, 王之芬, 等. 汉江水体和沉积物中全氟化合物的风险评估. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(5): 913–920
- [22] 王之芬, 梁新秀, 占笔成, 等. 快速城市化流域全氟化合物的污染特征及生态风险. 北京大学学报(自然科学版), 2019, 55(3): 543–552
- [23] Li B, Liu R X, Gao H J, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China. Environ Pollut, 2016, 219: 409–415
- [24] Zhao Z, Cheng X H, Hua X, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment, and air of the Bohai Sea and its surrounding rivers. Environ Pollut, 2020, 263A: 114391
- [25] Chen M, Wang Q, Shan G Q, et al. Occurrence,

- partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China. *Sci Total Environ*, 2018, 634: 251–259
- [26] Zhou J, Li Z, Guo X T, et al. Evidences for replacing legacy per- and polyfluoroalkyl substances with emerging ones in Fen and Wei River basins in central and western China. *J Hazard Mater*, 2019, 377: 78–87
- [27] Li Y, Feng X M, Zhou J, et al. Occurrence and source apportionment of novel and legacy poly/perfluoroalkyl substances in Hai River basin in China using receptor models and isomeric fingerprints. *Water Res*, 2020, 168: 115145
- [28] Gao L J, Liu J L, Bao K, et al. Multicompartment occurrence and partitioning of alternative and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in an impacted river in China. *Sci Total Environ*, 2020, 729: 138753
- [29] Ritter S K. Fluorochemicals go short. *Chem Eng News*, 2010, 88(5): 12–17
- [30] Heydebreck F, Tang J H, Xie Z Y, et al. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: differences between European and Chinese river/estuary systems. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(14): 8386–8395
- [31] Feng X M, Ye M Q, Li Y, et al. Potential sources and sediment-pore water partitioning behaviors of emerging per/polyfluoroalkyl substances in the South Yellow Sea. *J Hazard Mater*, 2020, 389: 122124
- [32] Wei C L, Wang Q, Song X, et al. Distribution, source identification and health risk assessment of PFASs and two PFOS alternatives in groundwater from non-industrial areas. *Ecotox Environ Safe*, 2018, 152: 141–150
- [33] 曹莹, 周腾耀, 刘秀华, 等. 我国环境中全氟辛酸 (PFOA) 的预测无效应浓度推导. *环境化学*, 2013, 32(7): 1180–1187
- [34] Hoke R A, Bouchelle L D, Ferrell B D, et al. Comparative acute freshwater hazard assessment and preliminary PNEC development for eight fluorinated acids. *Chemosphere*, 2012, 87(7): 725–733
- [35] Brooke D, Footitt A, Nwaogu T A. Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate (PFOS). Wallingford OX: Environment Agency, 2004
- [36] Gong X X, Liu R X, Li B, et al. Perfluoroalkyl acids in Daliao River system of northeast China: determination, distribution and ecological risk. *Environ Earth Sci*, 2016, 75(6): 469
- [37] Lin A Y C, Panchangam S C, Ciou P S. High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1167–1174